

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.167.626

②1 N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.00125

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

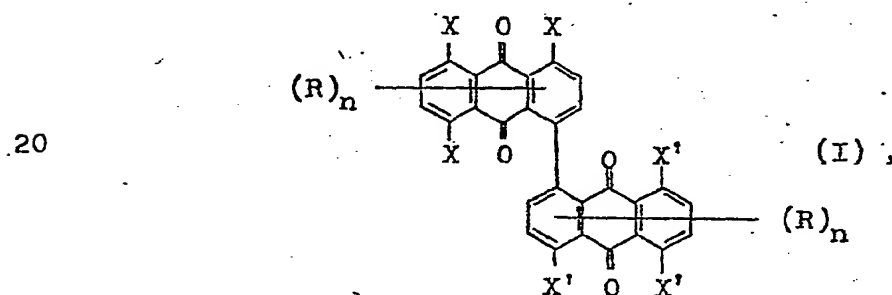
1^{re} PUBLICATION

- ②2 Date de dépôt 3 janvier 1973, à 15 h 5 mn.
④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 34 du 24-8-1973.
- ⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 07 c 45/00; C 07 c 49/68, 103/20;
C 07 d 29/42, 51/36, 91/42//C 09 b 1/00.
- ⑦1 Déposant : Société dite : BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG., résidant en République
Fédérale d'Allemagne.
- ⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1
- ⑦4 Mandataire : Office Blétry.
- ⑤4 Procédé de préparation des dichloro-1,1'-bianthraquinonyles et de leurs dérivés.
- ⑦2 Invention de :
- ③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 3 janvier 1972, n. P 22 00 127.0 au nom de la demanderesse.*

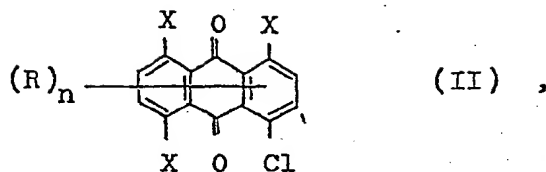
La présente invention est relative à un procédé de préparation des α - α' -dichloro-1,1'-bianthraquinonyles et de leurs dérivés à partir de dérivés de l'anthraquinone.

La préparation du 4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle par traitement de la 1,4-dichloranthraquinone par la poudre de cuivre dans le nitrobenzène est décrite dans "Monatshefte für Chemie 39, 839 (1918)". D'après les indications de l'auteur, il se forme ainsi un produit brun amorphe, d'où on peut isoler le 4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle sous forme de produit brun clair par une purification compliquée et coûteuse. Il est indiqué dans le même article que la même réaction ("réaction d'Ullmann") ne réussit pas avec la 1,5-dichloranthraquinone ni avec la 1,8-dichloranthraquinone.

On a découvert qu'on obtenait d'une manière simple et avec de bons rendements les α - α' -dichloro-1,1',-bianthraquinonyles de formule



25 où un X et un X' représentent des atomes de chlore, les autres X et X' représentant des atomes d'hydrogène ou de chlore ou des groupes hydroxyle, R représente un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical hétérocyclique à 5 chaînons et 2 hétéroatomes, éventuellement accolé à un noyau benzénique, ou un groupe $COOR^1$ ou $CO-N \begin{smallmatrix} R^2 \\ R^3 \end{smallmatrix}$,
 30 R^1 représentant un radical alkyle en C_1-C_4 , R^2 un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 et R^3 un radical alkyle en C_1-C_4 ou un radical phényle éventuellement substitué, et $n = 0, 1$ ou 2 ,
 un X et un X' pouvant former avec l'atome de carbone du groupe CO voisin un noyau homocyclique à 6 chaînons ou un noyau hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons, en faisant réagir les dichloranthraquinones
 35 de formule



5

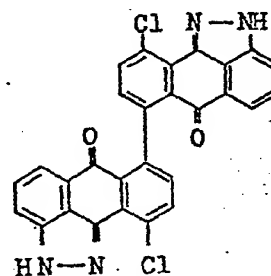
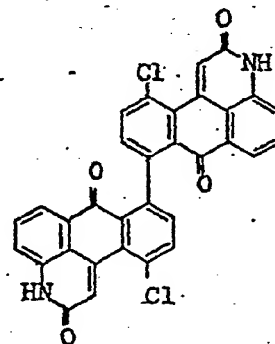
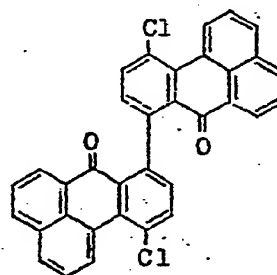
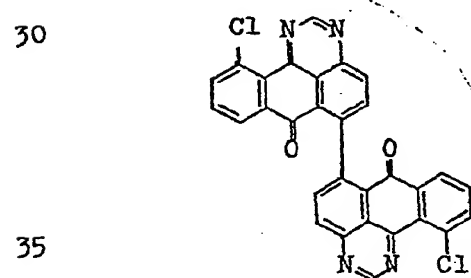
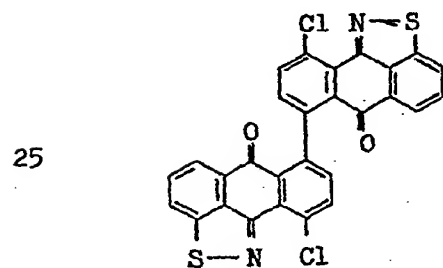
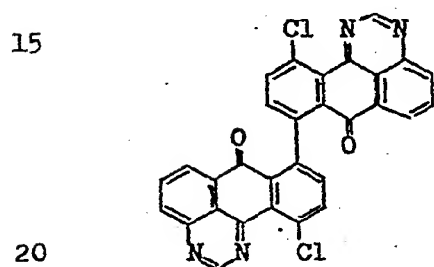
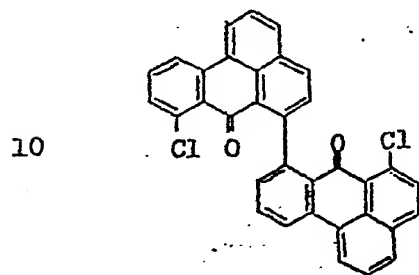
où X, R et n ont les mêmes significations, sur une quantité au moins stoechiométrique de cuivre en poudre dans un solvant aprotique fortement polaire et miscible à l'eau ou dans un mélange de
10 tels solvants.

Le procédé de l'invention donne des α - α' -dichloro-1,1'-bianthraquinonyles de formule I très purs avec des rendements élevés et des rendements volumiques horaires élevés.

Parmi les dichloranthraquinones de formule II utilisables figurent la 1,4-dichloranthraquinone, la 1,5-dichloranthraquinone, la 1,8-dichloranthraquinone, la 1,4-dichloro-5,8-dihydroxyanthraquinone, la 1,4-dichloro-4-hydroxyanthraquinone, la 1,8-dichloro-4,5-dihydroxyanthraquinone, la 5,8-dichlorobenzanthrone, la 5,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidone, la 5,8-dichloro-1(N),9-anthrapyridone, la 5,8-dichloro-1,9(N)-isothiazoloanthrone, la 5,8-dichloro-1,9-pyrazoloanthrone, la 4,5-dichloro-1,9-pyrazoloanthrone, la 4,5-dichlorobenzanthrone, la 4,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidone, la 1,4-dichloro-2-méthylanthraquinone, la 1,4-dichloro-6-méthylanthraquinone, les 1,4-dichloranthraquinone-6-carboxylates de
25 méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle et d'isobutyle, les 1,4-dichloranthraquinone-2-carboxylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle et d'isobutyle, les 1,4-dichloranthraquinone-6-carboxanilides et N,N-dialkyl-1,4-dichloranthraquinone-6-carboxamides, les 1,4-dichloranthraquinone-2-carboxanilides et N,N-dialkyl-
30 1,4-dichloranthraquinone-2-carboxamides, les dérivés de la 1,4-dichloranthraquinone portant un radical hétérocyclique en position 2 ou 6, tels que la 1,4-dichloro-2-(2-benzoxazolyl)anthraquinone, la 1,4-dichloro-2-(2-benzothiazolyl)anthraquinone, la 1,4-dichloro-6-(2-benzoxazolyl)anthraquinone, la 1,4-dichloro-6-(2-benzothiazolyl)anthraquinone, la 1,4-dichloro-2-(2-benzimidazolyl)-anthraquinone, la 1,4-dichloro-6-(2-benzimidazolyl)anthraquinone, les 1,4-dichloranthraquinone-6,7-dicarboximides et les 1,4-dichloranthra-

quinone-2,3-dicarboximides et leurs dérivés N-alkylés et N-phénylés.

Parmi les composés de formule I figurent surtout le 4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle, le 5,5'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle et les composés ci-dessous qui sont des produits intermédiaires pour la préparation de colorants.



et,

Parmi les composés de formule II, on préfère donc particulièrement la 1,4-dichloranthraquinone, la 1,5-dichloranthraquinone, la 4,5-dichlorobenzanthrone, la 5,8-dichlorobenzanthrone, la 5,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidone, la 5,8-dichloro-1(N),9-anthrapyridone, la 5,8-dichloro-1,9(N)-isothiazoloanthrone, la 5,8-dichloro-1,9-pyrazoloanthrone et la 4,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidine.

Parmi les solvants aprotidiques fortement polaires et miscibles à l'eau utilisables figurent le diméthylsulfoxyde, la tétraméthylène-sulfone et les dialkylamides tels que le diméthylformamide, le diéthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylpropionamide, la tétraméthylurée, la 1-méthylpyrrolidone, la 1-éthylpyrrolidone et la N-méthylhexanolactame. Pour des raisons d'économie, on préfère le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, la 1-méthylpyrrolidone, et les mélanges de ces solvants.

Pour mettre la réaction en oeuvre, on met généralement la dichloranthraquinone de formule II en solution ou en suspension dans le solvant ou mélange de solvants, et on chauffe le mélange à la température de réaction. On ajoute alors la quantité stoechiométrique de cuivre en poudre ou un excès, de manière à maintenir la température de réaction sans chauffage. Dans quelques cas, par exemple avec la 1,4-dichloranthraquinone, la réaction est si violente qu'il faut ajouter le cuivre par très petites portions. Si l'on part de dichloranthraquinones moins réactives, telles que la 1,5-dichloranthraquinone, on peut ajouter tout le cuivre d'un coup à la solution chaude. On peut aussi ajouter des quantités catalytiques de sels cuivreux, tels que le chlorure cuivreux ou le bromure cuivreux. On entend par "quantités catalytiques" des quantités comprises entre 0,005% et 1% du poids de cuivre.

La quantité de solvant aprotidique fortement polaire et miscible à l'eau est généralement comprise entre 0,5 et 10 fois, de préférence entre 0,5 et 5 fois le poids de dichloranthraquinone. Elle dépend des propriétés du composé utilisé. C'est ainsi que quand on part de la 1,8-dichloranthraquinone, le rendement en 8,8'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle diminue fortement quand on emploie de grandes quantités de solvant. La réaction secondaire est l'élimination d'un atome de chlore sans formation de bianthraquinonyle. Dans les autres cas, la quantité exacte de solvant a peu d'import-

tance. Pour des raisons d'économie, on choisit la plus petite quantité de solvant avec laquelle le mélange réactionnel peut être agité pendant toute la réaction.

La réaction se fait généralement entre 70°C et 200°C, de préférence entre 120°C et 160°C. La durée de la réaction dépend surtout de la nature de la dichloranthraquinone et de la température. La réaction est généralement terminée en une demi-heure à cinq heures. Si l'on effectue la réaction entre 120°C et 160°C, elle est généralement terminée en une demi-heure à deux heures. Le produit formé cristallise généralement pendant la réaction, et peut être isolé après refroidissement par filtration, centrifugation ou décantation. Au cas où le produit formé est soluble dans le solvant ou mélange de solvants, on ajoute un diluant dans lequel le produit est insoluble ou peu soluble, puis on isole le produit. Parmi les diluants utilisables figurent le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'acide acétique et surtout l'eau.

On peut enfin éliminer le cuivre éventuellement restant par traitement par le chlorate de sodium et l'acide chlorhydrique ou par l'acide nitrique dilué chaud. Les résidus de solvant dans le gâteau de filtration ne gênent pas, étant solubles dans l'eau.

L'emploi du diméthylformamide comme solvant pour la réaction d'Ullmann pour la préparation des biphenyles et binaphtyles substitué a été décrit dans Journal of the American Chemical Society 74, 5782 (1952). D'après cet article, il se formerait alors, à partir de la 1,4-dichloranthraquinone, une quantité d'anthraquinonyles polymères encore plus grande que dans le nitrobenzène bouillant. Il n'était donc pas à prévoir que les α, α' -dichloro-1,1'-bianthraquinonyles seraient obtenus très purs et avec d'excellents rendements en présence de solvants aprotiques fortement polaires et miscibles à l'eau.

Les produits obtenus sont des produits intermédiaires intéressants pour la préparation de colorants, en particulier de pigments, car les atomes de chlore en α et α' s'échangent facilement contre des groupes nucléophiles.

Dans les exemples qui suivent, les parties et pourcentages sont en poids. Les volumes sont aux litres comme les parties en poids aux kilogrammes.

EXEMPLE 1.-

On introduit 277 parties de 1,4-dichloranthraquinone dans 500 volumes de diméthylformamide. On chauffe le mélange à l'ébullition jusqu'à formation d'une solution limpide. On baisse alors le chauffage et on introduit par portions 70 parties de poudre de cuivre, de manière à entretenir la réaction exothermique. On agite ensuite à 120°C pendant une à deux heures, on dilue avec 250 volumes d'acide acétique et on essore à chaud. On lave le gâteau de filtration au diméthylformamide chaud, puis à l'eau chaude, et on le porte dans 500 volumes d'acide nitrique à 30% environ pour éliminer le cuivre. On chauffe à 60°-70°C pendant une heure, on essore et on lave à l'eau chaude jusqu'à neutralité. Après séchage, on obtient 230 parties de 4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle sous forme de cristaux jaunes (rendement théorique). Teneur en chlore calculée, 14,7%, trouvée, 14,5%. Le composé ne fond pas à 360°C.

EXEMPLE 2.-

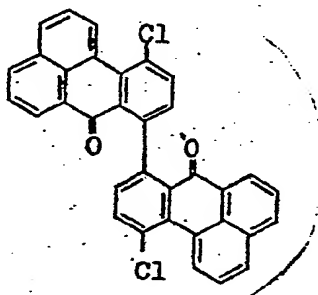
On dissout 277 parties de 1,4-dichloranthraquinone dans 400 volumes de diméthylsulfoxyde à 100°C. On ajoute 0,05 partie de chlorure cuivreux, puis on ajoute par portions 67 parties de poudre de cuivre de manière à entretenir la réaction sans chauffage. On agite ensuite à 120°C pendant une heure, on dilue avec 200 volumes d'acide acétique, et on essore à 80°C. On lave à l'acide acétique chaud et on élimine le cuivre comme dans l'exemple 1. Après séchage, on obtient 195 parties de 4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle (rendement 81%). Teneur en chlore calculée : 14,7%; trouvée : 14,5%.

Si l'on remplace le diméthylsulfoxyde par la même quantité des solvants du tableau suivant, on obtient les résultats indiqués :

| Ex. | Solvant | Rendement | % Cl |
|-----|-----------------------|-------------|------|
| 3 | 1-méthylpyrrolidone | 189 parties | 14,9 |
| 4 | Tétraméthylurée | 198 parties | 14,6 |
| 5 | Diméthylacétamide | 218 parties | 14,7 |
| 6 | Diméthylformamide | 203 parties | 14,9 |
| 7 | N-méthylhexanolactame | 199 parties | 14,4 |

EXEMPLE 8.

On introduit en agitant 299 parties de 5,8-dichlorobenzanthrone et 0,5 partie de chlorure cuivreux dans 800 parties de 1-méthylpyrrolidone à 130°C. On ajoute ensuite 67,5 parties de poudre de cuivre en une heure et on agite à 140°C pendant deux heures. On verse le mélange dans 500 volumes d'eau, onessore et on élimine le cuivre comme dans l'exemple 1. Après séchage, on obtient 229 parties de dichlorobibenzanthronyle de formule



Après recristallisation dans le diméthylformamide, ce composé fond à 332°C; sa teneur en chlore est de 13,3% (teneur calculée 13,5%).

EXEMPLE 9.

On procède comme dans l'exemple 8, mais en remplaçant la 5,8-dichlorobenzanthrone par la même quantité de 4,5-dichlorobenzanthrone. On obtient 196 parties de 5,5'-dichloro-4,4'-bibenzanthronyle (F = 300°-303°C, teneur en chlore 13,9%).

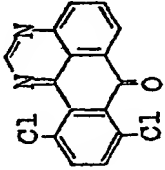
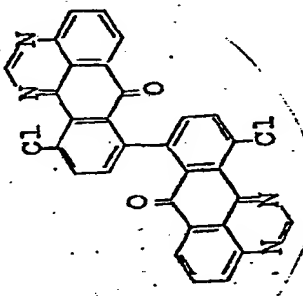
EXEMPLES 10 à 20

En procédant comme dans les exemples 1,2 ou 8, on prépare les α - α' -dichloro-1,1'-bianthraquinonyles du tableau suivant :

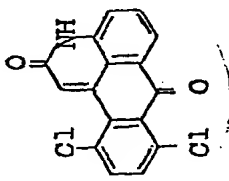
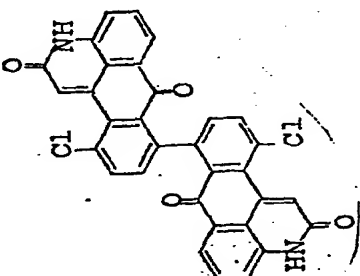
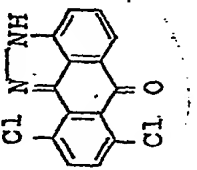
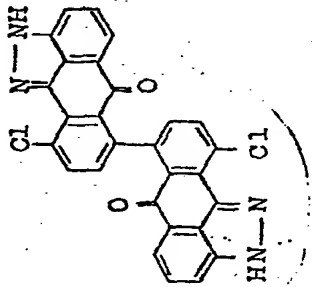
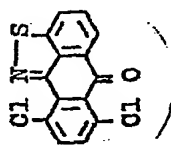
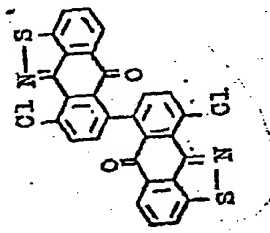
73 00125

2167626

8

| Ex. | Composé II | Composé I | Point de fusion | Teneur en chlore calculée | Teneur en chlore trouvée |
|-----|--|---|-----------------|---------------------------|--------------------------|
| 10 | 1,5-dichloranthraquinone | 5,5-dichloro-1,1'-bianthraquinone | >360°C | 14,7% | 14,8% |
| 11 | 1,4-dichloro-2-méthylanthraquinone | 2,2'-diméthyl-4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinone | >360°C | 13,9% | 13,5% |
| 12 | 1,4-dichloro-6-méthylanthraquinone | 4,4'-dichloro-6,6'(7,7')-diméthyl-1,1'-bianthraquinone (x) | >360°C | 13,9% | 13,4% |
| 13 | N-méthyl-1,4-dichloranthraquinone-6,7-dicarboximide | N,N'-diméthyl-4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinone-6,7,6',7'-bis-dicarboximide | >360°C | 10,9% | 10,6% |
| 14 | 1,4-dichloro-5,8-dihydroxyanthraquinone | 4,4'-dichloro-5,8,5',8'-tétrahydroxy-1,1'-bianthraquinone | >360°C | 13,0% | 12,7% |
| 15 | 1,4-dichloranthraquinone-6-carboxanilide | 4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinone-6,6'(7,7')-dicarboxanilide (x) | >360°C | 9,8% | 9,4% |
| 16 | 1,4-dichloro-6-(2-benzoxalyl)anthraquinone | 4,4'-dichloro-6,6'(7,7')-bis-(2-benzoxazolyl)-1,1'-bianthraquinone (x) | >360°C | 9,9% | 10,1% |
| 17 |  |  | >350°C | 13,4% | 13,0% |

(x) Mélange de deux isomères.

| Ex. | Composé II | Composé I | Point de fusion | Teneur en chlore calculée | Teneur en chlore trouvée |
|-----|---|---|-----------------|---------------------------|--------------------------|
| 18 |  |  | > 350°C | 12,7% | 12,3% |
| 19 |  |  | > 350°C | 14,0% | 14,2% |
| 20 |  |  | > 360°C | 13,1% | 13,7% |

73 00125

2167626

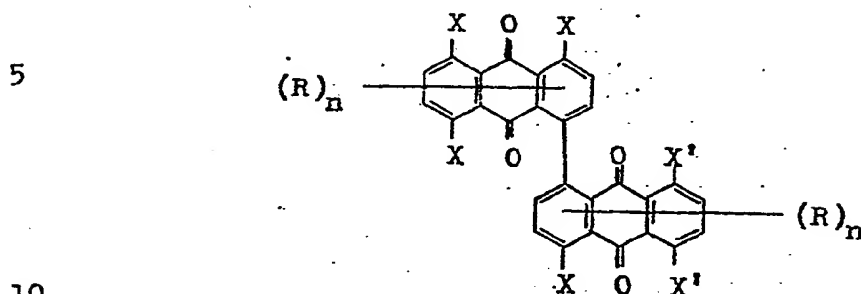
EXEMPLE 21.-

On porte à 150°C un mélange de 277 parties de 1,8-dichloranthraquinone, 160 volumes de diméthylformamide et 0,3 partie de chlorure cuivreux, et on ajoute en une heure 67,5 parties de poudre de cuivre. On agite à 150°-160°C pendant deux heures, puis on dilue avec 400 volumes d'acide acétique. On essore à 75°C et on lave à l'acide acétique chaud, puis à l'eau. On élimine ensuite le cuivre comme dans l'exemple 1. On obtient 160 parties de 8,8'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle (F=300°-305°C; teneur en chlore calculée, 14,6%; trouvée, 14,5%).

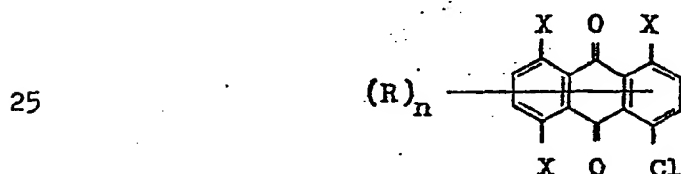
10 Quand on emploie de plus grandes quantités de diméthylformamide, le rendement diminue fortement, et on obtient de plus en plus de 1-chloranthraquinone, c'est-à-dire qu'il y a seulement élimination d'un atome de chlore.

- REVENDICATIONS -

1.- Procédé de préparation de dichloro-1,1'-bianthraquinonyles de formule



où un X et un X' représentent chacun un atome de chlore, les autres X et X' représentant des atomes d'hydrogène ou de chlore ou des groupes hydroxyle, R représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical hétérocyclique à 5 chaînons et 2 hétéroatomes (éventuellement accolé à un noyau benzénique), ou un groupe COOR¹ ou CO-N^{R²}_{R³}, R¹ représentant un radical alkyle en C₁-C₄, R² un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ et R³ un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical phényle éventuellement substitué, et n = 0, 1 ou 2, un X et un X' pouvant former avec l'atome de carbone du groupe CO voisin un noyau homocyclique à 6 chaînons ou un noyau hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons, caractérisé par la réaction d'une dichloranthraquinone de formule



où X, R et n ont les mêmes significations, sur une quantité au moins stoechiométrique de poudre de cuivre dans un solvant aprotique fortement polaire et miscible à l'eau.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par l'emploi comme solvant du diméthylsulfoxyde, de la tétraméthylène-sulfone, du diméthylformamide, du diméthylacétamide, du dimé-

thylpropionamide, du diéthylformamide, du diéthylacétamide, du diéthylpropionamide, de la tétraméthylurée, de la 1-méthylpyrrolidone, de la 1-éthylpyrrolidone, du N-méthylhexanolactame ou d'un mélange de ces solvants.

5 3.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par l'emploi comme solvant du diméthylsulfoxyde, du diméthylformamide, de la 1-méthylpyrrolidone ou d'un mélange de ces solvants.

 4.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par l'emploi de 0,5 à 10 parties en poids
10 de solvant par partie en poids de dichloranthraquinone.

 5.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par l'emploi de la 1,4-dichloranthraquinone, de la 1,5-dichloranthraquinone, de la 4,5-dichlorobenzanthrone, de la 5,8-dichlorobenzanthrone, de la 5,8-dichloro-1,9-anthra-
15 pyrimidone, de la 5,8-dichloro-1(N),9-anthrapyridone, de la 5,8-dichloro-1,9(N)-isothiazoloanthrone, de la 5,8-dichloro-1,9-pyrazoloanthrone ou de la 4,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidone.

 6.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par une température de réaction comprise
20 entre 70°C et 200°C.

 7.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par une température de réaction comprise entre 120°C et 160°C.

 8.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par la présence de quantités catalytiques
25 de chlorure cuivreux ou de bromure cuivreux.